



Ref. 2


**USE OF NANO-SCALED METAL OXIDE PARTICLES AS POLYMERISATION CATALYSTS**

**Patent number:** WO9858969  
**Publication date:** 1998-12-30  
**Inventor:** SCHMIDT HELMUT (DE); GEITER ELISABETH (DE)  
**Applicant:** INST NEUE MAT GEMEIN GMBH (DE); SCHMIDT HELMUT (DE); GEITER ELISABETH (DE)  
**Classification:**  
- **International:** C08F4/00; C08G61/08  
- **European:** C08F10/00; C08F30/08; C08G65/26P1J; C08G65/26P1M; C08G77/08; C09D4/00; C09D183/06  
**Application number:** WO1998EP03846 19980623  
**Priority number(s):** DE19971026829 19970624

**Also published as:**

→  EP0991673 (A1)  
 US6632897 (B1)  
 DE19726829 (A)  
 EP0991673 (B1)

**Cited documents:**

 AU1441366

Abstract not available for WO9858969

Abstract of corresponding document: **US6632897**

Described is the use of nanoscale metal oxide particles as catalysts for the thermal and/or photochemical polymerization of species having at least one polymerizable carbon-carbon multiple bond and/or at least one carbon containing ring capable of undergoing a ring opening polymerization.</PTEXT>

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Ref. 2

**Family list****11** family members for:**WO9858969**

Derived from 10 applications.

- 1 VERWENDUNG VON NANOSKALIGEN METALLOXID-TEILCHEN ALS  
POLYMERISATIONSKATALYSATOREN**  
Publication Info: **AT229984T T** - 2003-01-15
- 2 Use of nano-scaled metal oxide particles as polymerisation catalysts**  
Publication Info: **CN1261376T T** - 2000-07-26
- 3 Use of nano-scaled metal oxide particles as polymerization catalysts**  
Publication info: **DE19726829 A1** - 1999-01-07
- 4 VERWENDUNG VON NANOSKALIGEN METALLOXID-TEILCHEN ALS  
POLYMERISATIONSKATALYSATOREN**  
Publication info: **DE59806741D D1** - 2003-01-30
- 5 USE OF NANO-SCALED METAL OXIDE PARTICLES AS  
POLYMERISATION CATALYSTS**  
Publication info: **EP0991673 A1** - 2000-04-12  
**EP0991673 B1** - 2002-12-18
- 6 Use of nano-scaled metal oxide particles as polymerization catalysts**  
Publication info: **ES2187993T T3** - 2003-06-16
- 7 Use of nano-scaled metal oxide particles as polymerization catalysts**  
Publication info: **ID20457 A** - 1998-12-24
- 8 Use of nano-scaled metal oxide particles as polymerization catalysts**  
Publication info: **JP2002504952T T** - 2002-02-12
- 9 Use of nano-scaled metal oxide particles as polymerization catalysts**  
Publication info: **US6632897 B1** - 2003-10-14
- 10 USE OF NANO-SCALED METAL OXIDE PARTICLES AS  
POLYMERISATION CATALYSTS**  
Publication info: **WO9858969 A1** - 1998-12-30

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

对应 PCT WO 98/58969

Reference 2

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 4/00

C08G 61/08

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98806488.X

[43] 公开日 2000 年 7 月 26 日

[11] 公开号 CN 1261376A

[22] 申请日 1998.6.23 [21] 申请号 98806488.X

[30] 优先权

[32] 1997.6.24 [33] DE [31] 19726829.3

[86] 国际申请 PCT/EP98/03846 1998.6.23

[87] 国际公布 WO98/58969 德 1998.12.30

[85] 进入国家阶段日期 1999.12.22

[71] 申请人 新材料公共服务公司研究所

地址 德国萨尔布吕肯

[72] 发明人 伊丽莎白·盖特

赫尔穆特·施米特

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 纳米级金属氧化物颗粒作为聚合催化剂的应用

[57] 摘要

本发明涉及纳米级金属氧化物颗粒,它在物质的热聚合和/或光化学聚合中用作催化剂,所述物质具有至少一种可聚合的碳-碳重键和/或至少一个能进行开环聚合的含碳环。

ISSN 1008-4274

# 权 利 要 求 书

1. 一种具有至少一种可聚合碳-碳重键物质的热聚合和/或光化学聚合或交联的方法, 其特征在于, 至少一种金属氧化物的纳米级颗粒用作热聚合和/或光化学聚合的催化剂。

2. 一种具有含至少一个能经受开环聚合的含碳环且优选含有选自氧、氮和硫至少一个杂原子作环原子的物质的热聚合和/或光化学聚合或交联方法, 其特征在于, 至少一种金属氧化物的纳米级颗粒用作热聚合和/或光化学聚合的催化剂。

3. 按权利要求 1 和 2 中任一项所述的方法, 其特征在于, 待聚合或交联的物质是仅由碳和氢以及任选的一个或多个选自氧、氮、硫和卤素所构成的单体、低聚物或聚合物。

4. 按权利要求 1 和 2 中任一项所述的方法, 其特征在于, 待聚合或交联的物质是由除碳、氢和任选一个或多个选自氧、氮、硫和卤素外, 还由 Si 以及任意选自 Al、Ti 和 Zr 中的至少一种元素所构成。

5. 按权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 待聚合或交联的物质具有至少一个 Si 原子, 所述 Si 原子经 Si-C 键连接可聚合的碳-碳重键和/或能经受开环聚合的含碳的环。

6. 按权利要求 1 和 3-5 中的任一项所述的方法, 其特征在于, 可聚合的碳-碳重键是碳-碳双键。

7. 按权利要求 6 所述的方法, 其特征在于, 所述碳-碳双键是(甲基)丙烯酸基团的双键。

8. 按权利要求 2-5 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述能经受开环聚合的环是具有 3 或 4 节环, 优选环氧乙烷、环氧丙烷或 1-氮杂环丙烷的环。

9. 按权利要求 2-5 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述能经受开环聚合的环是具有优选 5-7 节环的内酰胺。

10. 按权利要求 1-9 中任一项所述的方法, 其特征在于, 所述金属氧化物是由主族 IIIa 和 IVa 以及副族 Ib、IIb、IVb、Vb 和 VIb 中至少一种金属所产生的。

11. 按权利要求 10 所述方法, 其特征在于, 所述金属选自 Al、Sn、Cu、Ag、Zn、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo 和 W 中的至少一种, 尤其

是选自 Al、Sn、Ti 和 Zr 中的一种。

12. 按权利要求 1-11 中的任一项所述的方法，其特征在于，所述纳米级颗粒分别加到待聚合或交联的物质中。

13. 按权利要求 1-11 中任一项所述的方法，其特征在于，所述纳米级颗粒  
5 粒优选通过水解和缩合相应的原料化合物而就地产生的。

14. 按权利要求 1-13 中任一项所述的方法，其特征在于，所述纳米级颗粒具有 1 到 100nm，优选 2-50nm 的平均粒径。

15. 按权利要求 1-14 中任一项所述的方法，其特征在于，使用所述的纳米级颗粒的量基于纳米级颗粒和待聚合或交联的物质的总重量，为 0.5-50 重量%，  
10 量%，优选 2-35 重量%。

16. 按权利要求 1-15 中的任一项所述的方法，其特征在于，所述纳米级颗粒是用作唯一的聚合催化剂。

17. 按权利要求 1-16 中任一项所述的方法，其特征在于，优选产生的是透明的模制品或涂层。

15 18. 模制品或涂层，特别是适用于光学目的的是根据权利要求 1-17 中任一项所述的方法制得的。

19. 纳米级金属氧化物颗粒的用途，它作为具有至少一种可聚合的碳-碳重键和/或含至少一个能经受开环聚合的含碳环的物质的热聚合或光化学聚合的催化剂或作为封闭(聚)异氰酸盐的解封剂。

# 说明书

## 纳米级金属氧化物颗粒作为 聚合催化剂的应用

5

本发明涉及纳米级金属氧化物颗粒作为聚合催化剂的应用。尤其是，本发明涉及纳米级金属氧化物颗粒作为催化剂的应用，所述催化剂能代替用于热聚合和光化学聚合(例如自由基)可聚物质例如过氧化物、偶氮化合物和常规 UV 聚合引发剂的常规催化剂。这就使得能制造含有有机网状结构或由有机网状结构组成的无机-有机复合材料，而且不含任何所述常规聚合引发剂所产生的残渣。

早已知晓交联含硅的缩聚物或非均相缩聚物，其中例如环氧基或甲基丙烯酸基团在热或光化学活性催化剂存在下通过所述功能性有机基团以共价结合到硅原子上。此外，还知道通过使用均匀分散在无机-有机基质中的纳米级填料可以产生透明的模制品和涂层。

根据本发明意外地发现了有可能通过某种可聚合原子基团，即使没有上述常规的催化剂，只要将某种物质的纳米级颗粒(在下文有时称作纳米颗粒)与要聚合或要交联的并且能表明有所述可聚合原子基团的所述物质相混合(例如分散其中)将所得到的混合物经热和/或照射(用 UV 光)处理。即可以实施聚合或交联。这样就有可能例如用热法和/或光化学法对具有(甲基)丙烯酸基团的物质(单体、低聚物和包括聚合物在内的缩聚物)的聚合作用，以及具有环氧环物质的加成聚合作用仅在作为催化剂的所述纳米颗粒存在下有效地进行。可以认为所述纳米颗粒的催化作用主要是由于(许多)路易斯酸或路易斯碱中心分别存在其表面的结果。

虽然对例如齐格勒-纳塔法的烷基铝催化双键聚合作用有所了解，但到目前为止对颗粒的类似催化作用一无所知。

根据本发明可提供一些物质(单体、低聚物和含聚合物的缩聚物)的热聚合和/或光化学聚合或交联的方法，所述物质具有至少一个可聚合的碳-碳重键和/或至少一个含有能经受开环聚合的含碳的环，所述环优选含有至少一个选自氧、氮和硫作环原子的杂原子，其中所述方法的特征在于使用至少一种金属氧化物(包括混合金属氧化物)的纳米级颗粒作为(优选是唯一的)热聚合

和/或光化学聚合催化剂。

所述方法有可能产生例如(高度透明的)模制品和涂层, 特别适合光学用途, 所述模制品和涂层也是本发明的目的。

本发明的优点在于不用常规的聚合和加成聚合催化剂, 其结果是在最终  
5 聚合物(例如模制品或涂层)中不存在相应的分解产物并且按本发明使用的聚合催化剂不容易遭受氧的阻聚, 氧阻聚会在许多常规使用的(特别是UV)引发剂方面构成问题。

在下文将要详细地阐述本发明的方法。

有待聚合或交联的物质可以两者都是纯的有机物和混合的无机-有机  
10 物。

在本说明书和所附的权利要求书中, 术语“有机物”意指除碳与氢作强制性成分外还可任选地含有仅选自氧、氮、硫和卤素(即氟、氯、溴和碘)的元素。从另一方面说, “无机-有机物”指的是刚才提到的元素外, 还任选含有另外的元素, 尤其且优选是硅, 而且还可能含有其他元素, 如铝、钛和锆(优  
15 选除硅外)的金属。

按本发明优选的无机-有机物是(单体)可水解的硅化合物, 这种化合物除含一个或多个可水解基团外(例如烷氧基)外, 还含有至少一个非水解基团。该非水解基团具有可聚合的碳-碳重键(优选双键)或能经受开环聚合(加成聚合)的含碳的环(优选环氧环)以及由所述单体硅烷衍生的预缩合物(低聚  
20 物)和缩聚物。所述的预缩合物或缩聚物, 分别可依次是由一种或多种刚才描述的具有可聚合的碳-碳双键的或能经受开环聚合的环的可水解的硅烷以及除此之外, 还任选由一种或多种其他可水解的硅烷(不是刚提到的基团)和一种或多种可与所述的可水解硅烷缩合的其他元素例如铝、钛和锆的可水解化合物所衍生的。然而, 优选的这种预缩合物和缩聚物是仅由可水解硅烷衍生  
25 的。

具有可聚合基团(在下文术语“可聚合基团”意指包含不仅是可聚合的碳-碳重键而且还包括一个能经受开环聚合的含碳环)的水解硅烷, 优选是具有2或3个, 最好3个可水解基团和1个或2个, 最好1个, 具有可聚合基团(优选(甲基)丙烯酸基团或环氧环)的非水解基团的化合物。水解基团的实例是卤  
30 素元素(F, Cl, Br 和 I, 特别是Cl和Br), 烷氧基(特别是C<sub>1-4</sub>烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异-丙氧基和丁氧基), 芳氧基(特别是C<sub>6-10</sub>芳氧

基, 如苯氧基), 酰氧基(特别是  $C_{1-4}$  酰氧基, 如乙酰氧基和丙酰氧基)和烷氧基(例如乙酰基)。特别优选的可水解基团是烷氧基, 尤其是甲氧基和乙氧基。

所述可聚基团优选以基团  $R-O-(CH_2)_n-Si$  的形式与硅原子键合, 其中 R 代表含有可聚合的本体的基团且 n 的值为 1-10, 优选值为 2-6。R 与 Si 间  
5 最优选的连接基团是氧丙基。

本发明最佳的具有可聚合基团的水解硅化合物是通式



的化合物, 式中基团 X, 可相同或不同(优选是相同的), 代表水解基团(优选  $C_{1-4}$  烷氧基, 特别是甲氧基和乙氧基)而 R' 代表缩水甘油氧基(glycidyl)  $C_{1-6}$   
10 亚烷基或甲基丙烯酰基  $C_{1-6}$  亚烷基。

在上面通式中, 一个或两个基团 X, 优选一个基团 X, 也可用非水解基团而不是可聚基团, 例如烷基或芳基, 例如甲基、乙基和苯基所代替。

具有可聚合基团的水解硅烷的另外实例是例如具有直接键合到硅的乙烯基或烯丙基。

15 作为按本发明待聚合或交联的物质(或作为其原料)使用(任选分别以预缩合物或缩聚物形式)的水解硅烷的具体实例是 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基乙氧基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰基丙基甲基二氯硅烷、3-甲基丙烯酰基丙基  
20 甲基二乙基硅烷和 3-甲基丙烯酰基丙基甲基-二甲氧基硅烷。

按本发明的方法能被聚合的纯有机物中, 优选具有至少一个可聚合碳-碳双键(优选通过含于其中的至少一个吸电子基团进行活化的)和/或至少一个含有能经受开环聚合的碳原子环和具有至少一个选自 O、S 和 N 的杂原子,  
25 并且具有 3 或 4 节环(尤其是环氧乙烷、1-氮杂环丙烷和环氧丙烷(oxetane)的环)的那些物质。相应化合物的具体实例是从下列化合物衍生的化合物, 即丙烯酸和甲基丙烯酸例如其酸的本身, (甲基)丙烯腈、所述酸的酯(优选  $C_{1-4}$  烷基酯)、酰胺和酸酐、马来酸、马来酸酐、富马酸、乙烯基乙酸酯、氯乙烯、巴豆酸及其衍生物(例如酯和酰胺)、苯乙烯及其衍生物(特别是在芳香环上具有吸电子基团的衍生物如氯代苯乙烯)、环氧乙烷、环氧丙烷(propylene  
30 oxide)、环氧丁烷、环氧戊烷、环氧己烷、1-氮杂环丙烷和环氧丙烷(oxetane)

以及含相应于所述环化合物的基团化合物。

按照本发明当然也有可能对其他环化合物，例如  $\epsilon$ -己内酰胺的内酰胺，分别进行聚合或加成聚合。

5 本发明所用的催化剂是金属氧化物，优选来自元素周期表主族 IIIa 和 IVa 以及副族 Ib、IIb、IVb、Vb 和 VIb 的金属(混合的)氧化物(包括其水合形式)。

按照本发明优选的是铝、锡、铜、银、锌、钛、锆、钒、铌、铬、钼和钨的金属氧化物，铝(特别是勃姆石(Bohmit))、锡、钛和锆的氧化物是特别优选的。

10 如上面已提到的，所述金属氧化物颗粒是纳米级颗粒。在本说明书和所附权利要求书中，术语“纳米级颗粒”意指平均粒径不大于 200nm，优选不大于 100nm，最好的粒径范围为 2-50nm 的颗粒。当然也有可以使用粒径为 1nm 和以下的颗粒，尽管这种颗粒由于其可获性低而欠佳。

15 使用的所述纳米级颗粒既可以就这样使用(例如粉末状)也可以(优选含水的和/或醇的)悬浮液的形式，或者就地制备而使用。

20 纳米级金属氧化物颗粒可以是无定形的和晶体的，此外还可任选经受表面改性的，例如使其表面上存在的部分 OH 根与除了具有能与所述 OH 根(例如羧基)反应的基团外，还具有分别与待聚合或交联的物质的可聚基团相同的可聚基团的(优选纯有机的)化合物反应，以便使催化剂颗粒不仅在所生成的网状结构中被捕获而且还能通过共价键与其键合。所述纳米级颗粒的表面改性例如可以按早已详述于现有技术中对在二氧化硅和氧化铝颗粒的方法进行。

25 纳米级颗粒的制备例如可通过水解(优选在室温下)一种(或多种)可水解的金属化合物，例如盐、络合物或醇盐(特别是  $C_{1-6}$  醇盐，例如以甲氧基、乙氧基、正-丙氧基、异-丙氧基、正-丁氧基和丁氧基乙氧基作为烷氧基)在醇/水溶液中进行。所述醇/水溶液优选是含有  $C_{1-6}$  醇(例如甲醇、乙醇、正-丙醇、异-丙醇、正-丁醇和/或丁氧基乙醇)和稀无机酸(例如 HCl 溶液)。可水解金属化合物与醇的重量比优选为 0.1 ~ 0.25。反应混合物中的水含量取决于金属化合物中可水解基团的数目且优选是每摩尔可水解基团的水为 30 0.5-5，尤其是 1-3 摩尔。

用作本发明催化剂的纳米级金属氧化物颗粒经常的使用量，基于纳米级

颗粒和待聚合或交联物质的总量，为 0.5-50 重量%，优选 1-40 重量%，而特别好的是 2-35 重量%。

按本发明方法制造涂层，例如可通过往要聚合或交联的物质中加入纳米级金属氧化物，它可以例如是按其本身这样的或如上所述制备的悬浮液形式。为了调节流变性质，可在所生成的组合物中加入溶剂或将已存在其中的溶剂从中除去。特别是在上述无机-有机物作为待聚合或交联的物质的情况下，可将室温下呈液体并任选含有醚基团的醇(例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和丁氧基乙醇)用作要加入的溶剂。

然后用标准的涂覆方法，例如浸涂、条涂(bar coating)、刷涂、刮涂、辊涂、喷涂和旋涂将生成的涂层组合物涂覆在适当的基质上，该基质为了改进附着力，已经受过通常的预处理。优选的基质是透明的基质，如玻璃或透明的塑料(例如聚甲基甲基丙烯酸酯)。

在室温下在任选的预干燥步骤后(为了部分去除溶剂)，进行固化(除了分别和任选地有机聚合或加成聚合外还可由水解硅酮化合物产生的预缩合物进行缩合)。

在制造模制品的组合物情况下，挥发性成分(例如由水解产生的醇，用于预分散颗粒材料的溶剂)至少部分从混合物中被除去(例如，通过蒸馏)。接着浓缩的混合物可例如倒入或注入模子中。

可聚合基团(例如甲基丙烯酸基团或环氧基团)的有机聚合或加成聚合，可在本发明使用的纳米级金属氧化物颗粒存在下，用热法(优选在 70-200 °C 的温度范围内，特别是从 90-130 °C)和/或由辐照(优选通过 UV 光)引发而进行。在光化学聚合的情况下，尤其是用无机-有机物作为聚合或交联的物质，最好在光化学聚合后，在例如 90-130 °C 下，进行热后处理(即，在所述无机-有机物质中仍有可缩合基团的热的后缩合存在)。

如上面早已指出的，本发明方法特别适用于制造光学应用的透明模制品和涂层，但不限于所述用途。此外，值得指出的是，本发明的催化剂当然能起到双重作用(尤其是用于所指明的数量范围的上限时)，即，所述催化剂不仅能起到催化剂的作用，而且还能作为用于有机或无机-有机物聚合基质的(任选增强)填料。

本发明所使用的纳米级金属氧化物颗粒(尤其是  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ErO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )也适用于封闭的异氰酸盐功能的解封。使用这个事实，例如，可用于

由封闭的聚异氰酸盐可聚醇或聚胺制备聚氨荃甲酸乙酯和聚脲类。

下面的实施例用来进一步说明本发明。

### 实施例 1

#### A. 无定形 $\text{TiO}_2$ 的制备

- 5 往 76.018g 2-丙醇、4.965g 发烟 HCl 溶液(37 %)和 1.038g 双蒸馏水的混合物中缓慢滴加 10.525g 四异丙醇钛(0.037 摩尔)。生成的清彻反应混合物在室温下搅拌 24 小时。之后通过蒸馏(水浴温度: 40 °C, 压力: 150-50mbar)将混合物浓缩至其体积的一半。

#### B. 无定形 $\text{TiO}_2$ 在 GPTS 预缩合物的聚合中的用途。

- 10 往 23.63g 的缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTS, 0.1 摩尔)中加入 2.70g 0.1N HCl 并在室温下搅拌 2 小时。此后, 把如上所述在 A 节中制备的  $\text{TiO}_2$  悬浮液滴加到所述反应混合物中。所得的清彻、微黄色的反应混合物在室温下再搅拌 2 小时。

- 15 随后将所得的复合材料涂在显微镜玻璃载片上并在 90-130 °C 下热固化, 结果形成透明的涂层。

为了检测环氧化物交联, 在热固化的材料上进行固体 -  $^{13}\text{C}$ -NMR 的研究。在所述测定过程中在 44.5 和 51.6ppm 下检测不出缩水甘油基(环氧环)典型的信号。

### 实施例 2

#### 20 A. 无定形 $\text{ZrO}_2$ 的制备

把四 - 正 - 丙醇锆(14.35g; 0.037 摩尔)缓慢滴加到 76.022g 2-丙醇、4.965g 发烟 HCl(37 %)和 1.038g 双蒸馏水的混合物中。开始时反应混合物极不透明, 但在室温下搅拌 5 分钟后, 在强烈放热下变得清彻起来。

#### B. 无定形 $\text{ZrO}_2$ 在聚合 GPTS 预缩合物中的应用

- 25 把 0.1N HCl 溶液(2.70g)加到 23.63g 的 GPTS(0.1 摩尔)中并在室温下搅拌 2 小时。随后把在 A 节中所述制备的  $\text{ZrO}_2$  悬浮液滴加到所述反应混合物中。在室温下将生成的稍稍半透明的、淡黄色反应混合物再搅拌 2 小时。

此后把生成的复合材料涂到显微镜玻璃载片上并在 90-130 °C 下热固化, 以形成透明的涂层。

- 30 如实施例 1 的情况一样, 通过在热固化材料上的固体 -  $^{13}\text{C}$ -NMR 测定不再检测出 44.5 和 51.6ppm 处的信号。

### 实施例 3

#### A. 晶体 $\text{TiO}_2$ 的分散体

把晶体锐钛矿(4g, 0.05 摩尔)缓慢加到 40g 的 0.1N HCl 溶液中, 室温下搅拌混合物约 10 分钟, 由此形成稍稍半透明、淡黄色的悬浮液。

#### 5 B. 晶体 $\text{TiO}_2$ 在聚合 GPTS 预缩合物中的应用

把 0.1N HCl 溶液(2.70g)加到 23.63g 的 GPTS(0.1 摩尔)中并在室温下搅拌 2 小时, 其后按在 A 节中所述制备的锐钛矿悬浮液滴加到所述反应混合物中, 开始时形成清彻反应混合物 10 分钟后变得不透明, 通过添加 1.5g 发烟 HCl, 在强烈产生热的情况下反应混合物变清。

- 10 其后把生成的复合材料涂在显微镜玻璃载片上并在 90-130 °C 下热固化, 由此形成透明的涂层, 其中用固体- $^{13}\text{C}$ -NMR 测量法不再能检测出 44.5 和 51.6ppm 处的信号。

### 实施例 4

#### A. 无定形 $\text{TiO}_2$ 的制备

- 15 除了省略通过蒸馏浓缩混合物外, 都按实施例 1, A 节中所述程序进行。

#### B. 无定形 $\text{TiO}_2$ 在聚合 MPTS 预缩合物中的应用

- 20 把 0.1N HCl 溶液(2.70g)加到 24.83g 甲基丙烯酰基丙基三甲氧基硅烷(MPTS, 0.1 摩尔)中并在室温下搅拌 2 小时, 之后把来自 A 节的  $\text{TiO}_2$  悬浮液滴加到所述反应混合物中, 将所得的清彻、淡黄色的反应混合物在室温下再搅拌 2 小时。

接着把涂层材料涂到显微镜玻璃载片上并且通过四次, 每次均以带速度 2m/min 和 50 % 灯功率的条件下, 通过由 Beltron 公司制造的带式照射装置并由此照射, 在所述处理过程中液膜固化形成透明的涂层。

- 25 为了测定在甲基丙烯酸酯基团上的有机聚合, 在上述光化学固化后在涂覆的硅片上进行 IR 测量。

照射后 C=C 键的信号面积(使用 C=O 键的恒定信号面积作对比)从照射前的刻度划分 11.66 降至刻度划分 4.2。

### 实施例 5

- 30 重复实施例 4 的程序, 除了在 100 °C 下热处理 2 小时代替涂在显微镜载片上的涂层材料的光化学聚合, 在所述处理的过程中, 液体复合材料固化形

成透明的涂层。

用实施例 4 所述的 IR 测定中,  $C=C$  键的信号面积从热固化前的 11.66 刻度划分降至热固化后的 7.9 刻度划分。

#### 实施例 6

##### 5 A. 无定形 $ZrO_2$ 的制备

把四异丙醇锆(20.0g, 0.026 摩尔)缓慢滴加到 150.0g 2-丙醇和 4.965g 发烟  $HCl$ (37 %)的混合物中。生成的清彻反应混合物在室温下搅拌大约 15-20 分钟。

##### B. 无定形 $ZrO_2$ 在聚合 MPTS 预缩合物中的应用

10 把 MPTS(11.03g, 0.022 摩尔)加到 A 节所述混合物中, 之后在室温下搅拌反应混合物 10 分钟。再把水/异丙醇混合物(2.25g 双蒸馏水和 20g 异丙醇)加到混合物中。在 100 °C 并搅拌下加热生成的清彻反应混合物 1 小时。之后通过蒸馏浓缩反应混合物至其体积的 1/6 左右, 产生稍稍半透明的、黄色的溶胶。

15 接着把涂层材料涂在显微镜玻璃载片上并通过两次, 每次均在 2 米/分的带速度和 50 % 灯功率条件下, 经过照射装置(由 Beltron 公司制造)。在所述处理过程中, 液膜固化形成透明涂层。

为了检测有机聚合作用, 按上述实施例 4 进行所述的 IR 测量。发现  $C=C$  键的信号面积从照射前的 15.67 刻度划分降至照射后的 6.5 刻度划分。

##### 20 实施例 7

重复实施例 6 的程序, 但以 100 °C 下热聚合(2 小时)代替光化学聚合。在所述处理的过程中, 液体复合材料固化成透明的涂层。在 IR 检测中,  $C=C$  键的信号面积在热处理后从 15.67 刻度划分降至 12.5 刻度划分。

#### 制备实施例 1

##### 25 在不同介质中分散纳米级金属氧化物粉末

(a)在一肖特烧瓶中加入 20.473g 乙醇并加入浓醋酸酸化使 pH 值 = 2.8。然后在强烈搅拌液相下慢慢加入 0.519g  $\gamma$ - $AlO(OH)$  (Disperal® Spezial, Condea 工厂生产), 在添加粉末时, 用非水溶剂用的 pH 电极不断监测 pH 值并通过时时滴加浓醋酸以调节 pH 在 2.8。最后在室温下用超声波处理悬浮液  
30 约 20 分钟。

(b)将 6.95g 双蒸馏水  $H_2O$ 、20.15g 0.1N  $HCl$  水溶液和 1.18g 丁氧基乙醇

混合。在这混合物中，在强烈搅拌下慢慢加入 0.721g  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3, Condea 厂生产)。最后在室温下超声波处理该悬浮液约 20 分钟。

5 (c)取 16.01g 0.1N HCl 水溶液，在强烈搅拌下在其中缓慢加入 1.59g  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3, Condea 厂生产)。最后，在室温下超声波处理约 20 分钟。

(d)取 4.77g 0.1N HCl 水溶液和 1.05g 丙酮。在强烈搅拌下，在其中加入 0.63g  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3 Condea 工厂生产)。最后，在室温下，超声波处理悬浮液约 20 分钟。

10 (e)取 19.98g 双蒸馏水 H<sub>2</sub>O。通过加入浓硝酸调节水相 pH 值至 3.5。在强烈搅拌下缓慢加入 2.15g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Degussa 工厂生产)。当加入该粉末时，用 pH 电极不断监测其 pH - 值并不时滴加浓硝酸使 pH 值调节到 3.5。最后在室温下超声波处理悬浮液约 20 分钟。

15 (f)在强烈搅拌下，在 11.82g 的 GPTS 中，以小部分添加 0.21g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminium oxid C, Degussa 工厂生产)或  $\gamma$ -AlO(OH) (Disperal® Spezial Condea 工厂生产)或  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3, Condea 工厂生产)。最后，在室温下超声波处理悬浮液约 20 分钟。

20 (g)在强烈搅拌下，在 10.42g 四乙氧基硅烷(TEOS)中以小部分加入 0.19g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminiumoxid C, Degussa 工厂生产)或 0.18g  $\gamma$ -AlO(OH) (Disperal® Spezial, Condea 工厂生产)或 0.24g  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3, Condea 工厂生产)。最后，在室温下超声波处理悬浮液约 20 分钟。

25 (h)在强烈搅拌下，在 11.23g  $\gamma$ -氨丙基三乙氧硅烷(AMEO)中以小部分加入 0.19g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminiumoxid C, Degussa 工厂生产)或 0.22g  $\gamma$ -AlO(OH) (Disperal® Spezial, Condea 工厂生产)或  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3, Condea 工厂生产)。最后，在室温下超声波处理悬浮液约 20 分钟。

30 (i)在强烈搅拌下，在 10.05g N-(2-氨乙基)-3-氨丙基三甲氧硅烷(DIAMO)中，以小部分加入 0.17g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminiumoxid C, Degussa 工厂生产)或 0.18g  $\gamma$ -AlO(OH) (Disperal® Spezial, Condea 工厂生产)或 0.24g  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3, Condea 工厂生产)。最后在室温下超声波处理悬浮液约 20 分钟。

(j)在强烈搅拌下，在 17.43g GPTS 中，以小部分加入 0.39g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(Aluminiumoxid C, Degussa 工厂生产)或  $\gamma$ -AlO(OH) (Disperal® Spezial, Condea 工厂生产)或  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3, Condea 工厂生产). 最后, 在室温下超声波处理悬浮液约 20 分钟.

5 (k)在强烈搅拌下, 在 12.67g TEOS 中以小部分加入 0.30g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminium oxid C, Degussa 工厂生产)或  $\gamma$ -AlO(OH) (Disperal® Spezial, Condea 工厂生产)或  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3, Condea 工厂生产). 最后, 在该混合物中, 在搅拌下加入 2.19g 0.1N HCl 溶液.

10 (l)在强烈搅拌下, 在 19.23g AMEO 中, 以小部分加入 0.44g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aluminiumoxid C, Degussa 工厂生产)或  $\gamma$ -AlO(OH) (Disperal® Spezial, Condea 工厂生产)或  $\gamma$ -AlO(OH)<sub>AcOH</sub> (Disperal® Sol P3, Condea 工厂生产). 最后, 在该混合物中, 在搅拌下加入 2.85g 0.1N HCl 溶液.

制备实施例 2 ~ 15

涂层溶胶的制备

15 在 500ml 圆底烧瓶中混合 GPTS 和 TEOS 或苯基三甲氧基硅烷(PTMS), 并然后加入 AlO(OH) - 悬浮体量(见制备实施例 1(c)), 其量(以水计算)对烷氧基硅烷半化学计量的水解是必要的. 混合物在室温搅拌 2 小时, 然后加入剩余量的勃姆石悬浮体(Bohmit-Suspension)并在室温搅拌 2 小时. 然后在混合物中加入溶剂和流变添加剂(Fliessadditiv), 在室温下搅拌该反应混合物至少 3 小时. 所使用的加入物的量示于表 1.

20 表 1: 涂层溶胶的组成

制备例	2	3	4	5	6
GPTS	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)
TEOS	104.15g (0.5Mol)	83.33g (0.4Mol)	62.50g (0.3Mol)	41.67g (0.2Mol)	20.83g (0.1Mol)
<sup>1)</sup> 勃姆石 悬浮体 (总量)	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))
<sup>2)</sup> 勃姆石 悬浮体	31.50g	27.90g	24.30g	20.70g	17.10g
溶剂	58.57g 1-BuOH 或 BuOEtOH	54.40g 1-BuOH	50.23g 1-BuOH	46.07g 1-BuOH	41.90g 1-BuOH

流变添加剂	0.702g BYK301	0.653g BYK301	0.603g BYK301	0.553g BYK301	0.503g BYK301
-------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

制备例	7	8	9	10	11
GPTS	118.17g (0.5Mol)	141.8g (0.6Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)
TEOS	-	-	104.15g (0.5Mol)	83.33 g (0.4Mol)	62.50g (0.3Mol)
PTMS	-	32.85g (0.2Mol)	-	-	-
<sup>1)</sup> 勃姆石悬浮体(总量)	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))
<sup>2)</sup> 勃姆石悬浮体	13.50g	21.60g	31.50g	27.90g	24.30g
溶剂	37.74g 1-BuOH	49.03g 1-BuOH 或 BuOEtOH	72.67g 1-BuOH 或 BuOEtOH	68.50g 1-BuOH	64.34g 1-BuOH
流变添加剂	0.453g BYK301	0.588g BYK301 或 306	0.872g BYK301	0.822g BYK301	0.772g BYK301

制备例	12	13	14	15
GPTS	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	94.53g (0.4Mol)	94.53g (0.4Mol)
TEOS	41.67g (0.2Mol)	20.83g (0.1Mol)	62.50g (0.3Mol)	41.67g (0.2Mol)
<sup>1)</sup> 勃姆石悬浮体(总量)	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))
<sup>2)</sup> 勃姆石悬浮体	20.70g	17.10g	21.60g	18.00g
溶剂	60.17g 1-BuOH	56.00g 1-BuOH	59.61g 1-BuOH 或 BuOEtOH	55.44g 1-BuOH
流变添加剂	0.722g BYK301 或 306	0.672g BYK301	0.715g BYK301	0.665g BYK301

<sup>1)</sup> 8.5 重量%的勃姆石 - 悬浮体的总量(见制备例 1(c))

<sup>2)</sup> 用于硅烷组成的半化学计量水解的 8.5 重量%的勃姆石 - 悬浮体量

(以水计算)

制备例 16 ~ 35

涂层溶胶的制备

- 5 在一个 500ml 圆底烧瓶中混合 GPTS 和 TEOS(或 PTMS)、然后加入 AlO(OH) - 悬浮体量(见制备例 1(c)), 其量(以水计算)对烷氧硅烷的半化学计量的水解是必要的。混合物在室温搅拌约 2 小时, 并在冰浴中冷却到约 0 °C。冷却下滴加入三丁氧基乙醇铝。然后在室温下搅拌约 2 小时, 在冰冷却下在反应混合物中滴加勃姆石悬浮液的剩余部分。在室温下搅拌 2 小时后在混合物中加入溶剂和流变添加剂。所用加入物的量示于表 2。

10 表 2: 涂层溶胶的组成

制备例	16	17	18	19	20
GPTS	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	94.53g (0.4Mol)
TEOS	-	62.50g (0.3Mol)	41.67g (0.2Mol)g	20.83g (0.1Mol)	83.33g (0.4Mol)
<sup>1)</sup> 勃姆石悬浮液 (总量)	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))
<sup>2)</sup> 勃姆石悬浮体	13.50g	24.30g	20.70g	17.10g	25.20g
Al(OEtOBu) <sub>3</sub>	-	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)
其它添加剂 二乙胺	3.66g	-	-	-	-
溶剂	54.53g BtOH 变性的	57.81g 1-BuOH 或 BuOEtOH	67.85g 1-BuOH	63.57g 1-BuOH 或 BuOEtOH	57.24g 1-BuOH
流变添加剂	0.654g BYK301	0.694g BYK301	0.814g BYK301	0.763g BYK301 或 306	0.687g BYK301

制备例	21	22	23	24	25
GPTS	141.80g (0.6Mol)	189.06g (0.8Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)
TEOS	41.67g (0.2Mol)	—	104.16g (0.5Mol)	62.50 (0.3Mol)g	41.67g (0.2Mol)
<sup>1)</sup> 勃姆石悬浮体 (总量)	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))
<sup>2)</sup> 勃姆石悬浮液	33.40g	21.60g	31.50g	24.30g	25.20g
Al(OEtOBu) <sub>3</sub>	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)	75.71g (0.2Mol)
其它添加剂	—	—	—	—	—
溶剂	58.37g 1-BuOH	59.48g 1-BuOH	80.24g 1-BuOH	71.91g 1-BuOH 或 BuOEtOH	75.31g 1-BuOH
流变添加剂	0.700g BYK306	0.714g BYK306	0.963g BYK301	0.863g BYK301 或 306	0.904g BYK301

制备例	26	27	28	29	30
GPTS	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	165.43g (0.7Mol)	141.80g (0.6Mol)
TEOS	20.83g (0.1Mol)	—	60.50g (0.3Mol)	20.83g (0.1Mol)g	41.67g (0.2Mol)
<sup>1)</sup> 勃姆石悬浮体(总量)	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))
<sup>2)</sup> 勃姆石悬浮液	17.10g	13.50g	24.30g	22.50g	23.40g
Al(OEtOBu) <sub>3</sub>	75.71g (0.2Mol)	75.71g (0.2Mol)	75.71g (0.2Mol)	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)
其它添加剂	—	—	—	—	—
溶剂	—	—	79.48g 1-BuOH	58.92g 1-BuOH 或 BuOEtOH	58.37g 1-BuOH 或 BuOEtOH
流变添加剂	—	—	0.954g	0.707gBYK3	0.700g

			BYK301	01 或 306	BYK301
--	--	--	--------	----------	--------

制备例	31	32	33	34	35
GPTS	94.53g (0.4Mol)	70.90g (0.3Mol)	118.17g (0.5Mol)	118.17g (0.5Mol)	141.80g (0.6Mol)
TEOS	104.16g (0.5Mol)	104.16g (0.5Mol)	62.50 (0.3Mol)g	-	-
1) 勃姆石悬浮体(总量)	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))	141.02g (=0.2Mol AlO(OH))	70.51g (=0.1Mol AlO(OH))
2) 勃姆石悬浮液	28.80g	26.10g	24.30g	22.50g	16.20g
Al(OEtOBu) <sub>3</sub>	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)	37.85g (0.1Mol)
其它添加剂	-	-	-	-	-
溶剂	61.41g 1-BuOH	56.68g 1-BuOH	57.81g 1-BuOH 或 BuOEtOH	59.41g 1-BuOH	50.03g 1-BuOH 或 BuOEtOH
流变添加剂	0.737g BYK301	0.680g BYK301	0.694g BYK301 或 306	0.713g BYK301	0.600g BYK301

注: 1) 8.5 重量%的勃姆石悬浮液的总量(见制备实施例 1(c))

2) 用于硅烷半化学计量的水解的 8.5 重量%的勃姆石悬浮液的量(以水计算)

#### 制备实施例 36

- 5 在一圆底烧瓶中混合 118.17g GPTS 和 62.50g TEOS。在混合物中加入 24.30g AlO(OH)悬浮液(见制备例 1(c))，按水计算，以使烷氧硅烷半化学计量的水解。在室温下搅拌反应混合物约 2 小时，并加入 45.66g 双酚 A。在室温下搅拌混合物直到双酚 A 完全溶解。在冰浴中冷却下滴加 37.85g 三丁氧基乙醇铝。在室温下将混合物搅拌约 2 小时。在冰冷却下，将 46.21g 勃姆石悬浮液滴加入混合物中。在室温下搅拌 2 小时后在混合物中加入溶剂和流变添加剂。
- 10

#### 制备实施例 37

在一 500ml 圆底烧瓶中混合 118.17g GPTS 和 62.50g TEOS。在混合物中

加入 24.30g  $\text{AlO}(\text{OH})$  悬浮液(见制备例 1(c)), 按水计算, 以使烷氧硅烷半化学计量的水解。在室温下搅拌反应混合物约 2 小时, 并加入 4.10g 1-甲基咪唑。在室温下再搅拌反应混合物 2 小时并加入 116.72g 勃姆石悬浮液。在室温下搅拌 2 小时后在混合物中加入溶剂和流变添加剂。

#### 5 制备实施例 38

在一 500ml 圆底烧瓶中混合 165.43g GPTS 和 20.83g TEOS。在混合物中加入 17.10g  $\text{AlO}(\text{OH})$  悬浮液(见制备例 1(c)), 按水计算, 以使烷氧硅烷半化学计量的水解。在室温下搅拌反应混合物约 2 小时并加入 63.92g 双酚 A。在室温下搅拌反应混合物直到双酚 A 完全溶解。然后在反应混合物中加入 2.87g 1-甲基咪唑。室温下搅拌混合物约 2 小时并加入 53.41g 勃姆石悬浮液。在室温下搅拌 2 小时后在混合物中加入溶剂和流变添加剂。

#### 制备实施例 39

在一 500ml 圆底烧瓶中混合 118.17g GPTS 和 62.50g TEOS。在混合物中加入 24.30g  $\text{AlO}(\text{OH})$  悬浮液(见制备例 1(c)), 按水计算, 以使烷氧硅烷半化学计量的水解。在室温下搅拌反应混合物约 2 小时并加入 50.56g 1,4-丁二醇二缩水甘油基醚。在冰浴中冷却下滴加入 37.85g 三丁氧基乙醇铝。在室温下搅拌混合物约 2 小时并在冰冷却下滴加入 46.21g 勃姆石悬浮液。在室温下搅拌 2 小时后在混合物中加入溶剂和流变添加剂。